

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Autossidazioni alla luce nella serie dei terpeni.*  
Nota II di E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

AUTOSSIDAZIONE DEL PULEGONE.

Vennero esposti alla luce, dal giugno all'ottobre. 50 gr. di pulegone, divisi in 10 palloni della capacità di 5 litri, pieni di ossigeno e contenenti ciascuno 100 cm.<sup>3</sup> di acqua. All'apertura si notò una forte aspirazione; il contenuto era diventato acido ed il chetone in parte resinificato.

La parte liquida di tutto il prodotto diede, per distillazione con vapore d'acqua, prolungata fino a reazione neutra del distillato, una parte volatile fortemente acida, di odore terpenico ed un residuo acquoso, pure acido, oltre ad una certa quantità di pece.

*Parte volatile.* — Come per il citronellale, questa venne neutralizzata con carbonato sodico, indi distillata nuovamente in corrente di vapore; nella parte volatile, oltre ad *acetone*, che fu identificato in forma del p. bromofenilidrazone, fondente a 94°, passa una piccola quantità di olio, riconosciuto per pulegone inalterato a mezzo del semicarbazone caratteristico che fonde a 174° (1).

Nel pallone, allo stato di sale sodico, rimane una notevole quantità di *acido formico*, insieme a tracce di acidi grassi superiori, di cui si potè avvertire l'odore, ma non preparare un sale argentario analizzabile.

*Parte fissa.* — Il liquido acido, rimasto nel pallone dopo la distillazione del prodotto greggio, separato dalla pece formatasi, venne reso alcalino con carbonato sodico e successivamente estratto con etere. Si ottenne una massa cristallina, solubile in alcool, etere, acido acetico, benzolo, la quale, da quest'ultimo solvente, si presenta in prismi, che fondono a 183°5 ed hanno la composizione C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

Analisi:

Sostanza	3,371 mgr.;	CO <sub>2</sub>	8,17 mgr.;	H <sub>2</sub> O	2,31 mgr.
"	3,028 "	CO <sub>2</sub>	7,33 "	H <sub>2</sub> O	2 12 "
		Trovato		Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	
	C	66,09	66,02	65,90	
	H	7,66	7,83	7,74	

Non è stabile al permanganato a freddo. È il *lattone di un acido chetonico*, poichè mentre è insolubile nei carbonati, si scioglie facilmente negli idrati alcalini; dà un sale argentario insolubile, in fiocchi bianchi, facilmente alterabile e dà un ossima che purificata dall'etere petrolico fonde a 116°.

(1) Baeyer ed Henrich. Berichte 28, pag. 653.

Analisi :

Sostanza: 4,136 mgr. Azoto, misurato a 20° e 768° mm. cmc. 0,265

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{15}NO_5$
N	7,54	7,10

È più stabile del corrispondente acido; infatti, scomponendo il sale potassico con acido solforico, si può estrarre con etere il lattone inalterato, col punto di fusione 183°5.

Per ossidazione col miscuglio cromatico, dà un acido cristallino che purificato dall'acqua fonde a 86°7 ed è identico all'acido *β*-metilglutarico.

Analisi :

Sostanza: 3,828 mgr.;  $CO_2$  6,90 mgr.;  $H_2O$  2,39 mgr.

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{10}O_4$
C	49,16	49,31
H	7,01	6,90

Contemporaneamente si forma pure *acetone*, identificato nei prodotti volatili dell'ossidazione, a mezzo del suo p. bromofenilidrazone, che fonde a 94°.

Il liquido alcalino diede poi, per acidificazione, un olio bruno, vischioso estraibile con etere, che presentava la reazione di Lieben ed in piccola parte precipitava con la fenilidrazina, ma che non accennava a solidificare.

Neutralizzato con ammoniaca, per aggiunta di solfato di rame, diede un precipitato fioccoso, verde, di sale ramico, poco solubile, da cui, con idrogeno solforato, fu posto in libertà l'acido, il quale, purificato dall'acqua, fonde a 84° e corrisponde all'acido *β*-metiladipico.

Analisi:

Sostanza: 4,575 mgr.;  $CO_2$  11,15 mgr.;  $H_2O$  309 mgr.

	Trovato	Calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,80	52,47
H	7,55	7,55

Dal sale di rame rimasto sciolto nel liquido, scomposto con idrogeno solforato, si ebbe un liquido denso, giallognolo, il quale lentamente si rapprese in piccola parte in cristalli, riconosciuti pure per acido *β*-metiladipico.

Il residuo oleoso, precipitato frazionatamente con nitrato argenteo, dette dei prodotti fioccosi bianchi, insolubili in acqua, alterabili all'ebullizione ed alla luce.

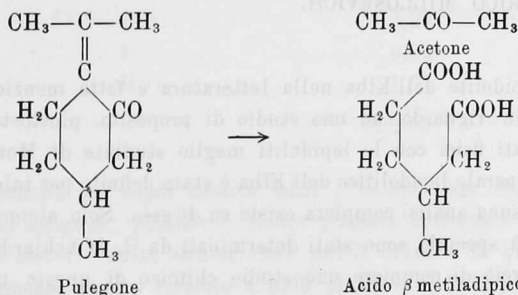
Dalla frazione mediana, presumibilmente più pura, si ebbero numeri corrispondenti al sale argenteo di un acido di composizione  $C_{10}H_{18}O_5$ , di ancora ignota costituzione.

Analisi :

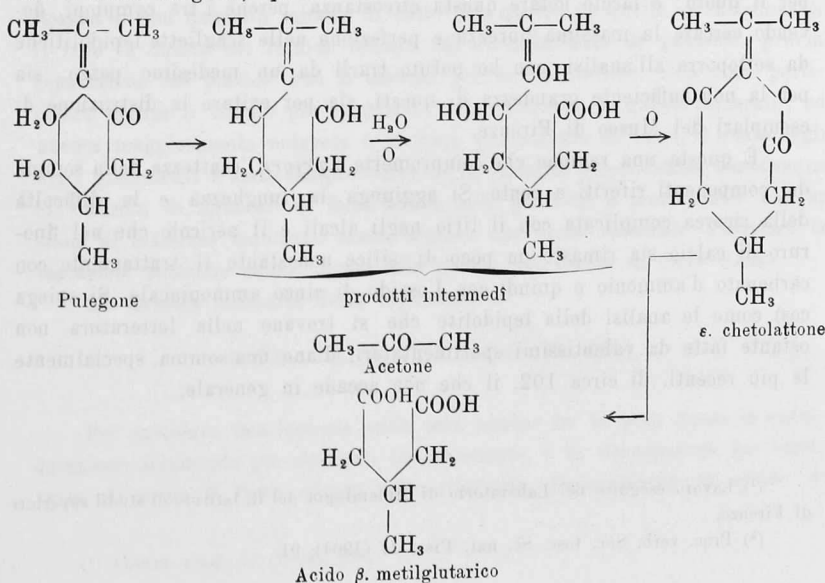
Sostanza 4.442 mgr. ; CO<sub>2</sub> 4,44 mgr. ; H<sub>2</sub>O 1,45 mgr. ; Ag 2,208 mgr.

	Trovato	Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub>
C	27,26	27,29
H	3,65	3,73
Ag	49,71	49,96

Nell'autossidazione alla luce, il pulegone si comporta in parte come rispetto al permanganato (<sup>1</sup>) dando acetone ed acido β-metiladipico.



Oltre a questi prodotti, si forma un chetolattone non saturo della formula C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, il quale, per ossidazione, dà acetone ed acido β-metilglutarico. Esso non era ancor noto; tuttavia i fatti osservati permettono con una certa probabilità di dedurne la formula di costituzione, ammettendo alcune trasformazioni del pulegone, aventi un perfetto riscontro in altre, osservate da Ciamician e Silber, per varii chetoni ciclici, esposti alla luce, con o senza ossigeno; questo nuovo composto sarebbe un ε chetolattone.



(<sup>1</sup>) Accad. Lincei, vol. 16, I, pag. 835 (1907); vol. 17, I, pag. 179 (1908); vol. 17, I, pag. 577; vol. 18, I, pag. 317.